Click here for larger image.JP10126008 A
ELECTRODE MATERIAL FOR SEMICONDUCTOR, ITS FORMATION, AND
DEVICE USING IT
SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

Abstract:

1

PROBLEM TO BE SOLVED: To form such as electrode that can form ohmic contact with a p-type II-VI group compound semiconductor with a small contact resistance by forming a contact layer of a hybrid of an organic compound having a fixed ionization potential or higher and a metal having a fixed work function or higher.

SOLUTION: In a p-type ZnSe electrode composed of a metal 1, a contact layer 2 and a p-type ZnSe layer 3, the metal 1 is composed of Au and the contact layer 2 is composed of a hybrid of an organic compound and a metal which are vapor-deposited simultaneously. When the organic compound and metal forming the hybrid of the contact layer 2 respectively have an ionization potential of $\geq 4eV$ and a work function of $\geq 4eV$, a semiconductor device having an electrode junction of $\leq 0.5eV$, most preferably, no barrier in barrier height is obtained. Therefore, such an electrode that can form ohmic contact with a p-type II-VI group compound semiconductor with a small contact resistance can be formed.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO&Japio

Inventor(s):
UEHA YOSHINOBU
KAMIMURA TAKU
Application No. JP1996297112A Filed 19961018 Published 19980515
Original IPC(1-7): H01S000318
H01L002128 H01L003300
Current IPC-R:
Advanced invention additional
H01L002128 20051206
H01L003300 20051206

Core invention additional H01L002102 20051206 H01L003300 20051206

Priority:

JP1996297112A 19961018

Patents Citing This One No US, EP, or WO patent/search reports have cited this patent.

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form such as electrode that can form ohmic contact with a p-type II-VI group compound semiconductor with a small contact resistance by

H01L002704 Current IPC-R: Advanced invention additional H01L00213205 20051206 H01L002704 20051206

Core invention additional H01L002102 20051206 H01L002704 20051206

Priority:
JP1989190830A 19890724
Patents Citing This One No US, EP, or WO patent/search reports have cited this patent.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-126008

(43)公開日 平成10年(1998)5月15日

(51) Int.Cl.6		識別記号	FΙ		
H01S	3/18		H01S	3/18	
HO1L 2	21/28	301	H01L	21/28	3 0 1 Z
3	33/00			33/00	E
					D

審査請求 未請求 請求項の数10 FD (全 6 頁)

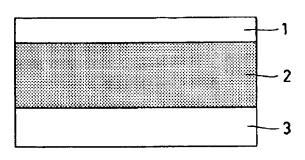
		田 田 明 八	
(21)出願番号	特願平8-297112	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社
(22)出顧日	平成8年(1996)10月18日		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
		(72)発明者	上羽 良信 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72)発明者	上村 卓 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74)代理人	弁理士 和田 昭

(54) 【発明の名称】 半導体の電極材料、その形成方法、及びこれを用いた素子

(57)【要約】

【課題】 p型II-VI族化合物半導体とオーミック接触が得られるような電極材料を提供する。

【解決手段】 金属1/コンタクト層2/p型II-VI族 半導体3からなるII-VI族半導体のp電極において、コンタクト層2がイオン化ポテンシャルが4eV以上の有 機化合物と仕事関数が4eV以上の金属のハイブリッド から形成された層であることを特徴とするII-VI族化合 物半導体電極である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属/コンタクト層/p型II-VI族半導体からなるII-VI族半導体のp電極において、コンタクト層がイオン化ポテンシャルが4eV以上の有機化合物と仕事関数が4eV以上の金属のハイブリッドから形成された層であることを特徴とするII-VI族化合物半導体の電極材料。

【請求項2】 上記、有機化合物と金属のハイブリッド 層が有機化合物と金属の二元同時蒸着膜であることを特 徴とする請求項1記載の半導体の電極材料。

【請求項3】 上記、有機化合物と金属のハイブリッド層が有機化合物と金属の交互蒸着膜であって、各々の膜厚が単分子又は原子層、乃至、高々20層若しくは膜厚が10nm以下であるものを交互に積層した膜であることを特徴とする請求項1記載の半導体の電極材料。

【請求項4】 有機化合物がフタロシアニン、金属フタロシアニン(金属: Zn、Cu、Ni、Pb、Mg、Al、In、Mn、Fe、Co等)であることを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の半導体の電極材料。

【請求項5】 有機化合物がトリフェニルアミン誘導体、或いはスターバーストアミンであることを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の半導体素子。

【請求項6】 有機化合物がカーボン、グラファイト、フラーレン類、及びこれらがドープされたものであることを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の半導体の電極材料。

【請求項7】 有機化合物がポリフェニレンビニレン、ポリパラフェニレンなどp型ドープ導電性ポリマーであることを特徴とする請求項1乃至請求項3記載の半導体の電極材料。

【請求項8】 半導体基板上にp型II-VI半導体を含む素子層をMBE或いはMOCVD法で形成した後、装置外に取り出し、p型II-VI半導体の表面処理を行ない、蒸着装置に導入し、コンタクト層、金属電極層を真空中から取り出すことなく連続して真空蒸着することを特徴とする半導体電極の形成方法。

【請求項9】 請求項8の方法に加えて不活性雰囲気或 いは還元雰囲気で熱処理を行なうことを特徴とする請求 項8記載の半導体電極の形成方法。

【請求項10】 上記請求項1乃至7記載の電極材料を 用いた半導体素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この発明は、II-VI族化合物 半導体のp電極材料とその形成方法、及びこれを用いた 素子に関するものであり、特に青色レーザーダイオード や青色発光ダイオード用に用いられるII-VI族化合物半 導体の半導体材料と金属の間のコンタクト層に関するも のである。

[0002]

【従来の技術】青色発光レーザ素子用のp-電極を形成する材料への要求特性としては、p型2nSe等のII-VI族化合物半導体とオーミック接触(接触抵抗が 10^{-3} $\Omega \cdot cm^2$ 以下、より好ましくは 10^{-4} $\Omega \cdot cm^2$ 以下)を得ることであり、具体的には、その仕事関数 ϕ がp-2nSe ($\phi=6.5eV$) と同じかできる限り近いこと、抵抗率 ρ が小さく、好ましくは、 ρ <10 $\Omega \cdot cm$ (電極部での電圧低下が0.1 V以下)であること、耐熱性は Δu D Δv Δ

【0003】従来より、p-ZnSe半導体等II-VI族 化合物半導体の電極材料や、その形成方法に関して以下 の文献がある。

【0004】 (1) アメリカ特許No. 5274269 (Hasse et al., 出願No. 700606, 1991) は、p-ZnSeの電極としてAuを使用したもので、接触障壁は大きく、77 Kでレーザ (波長490nm) のパルス発振、電圧20 V以上、というものである。

- (2) Ohkawa et al., (Japanese Journal of Applied Physics, vol. 30, No. 12B, P3873, 1991) では、p-Z n S e の電極としてP t を使用したもので、接触障壁は大きくショットキー接合である青色E L 素子が示されている。
- (3) Fan et al., (Appl. Phys. Lett., Vol. 61 No. 2 6, P3160, December 1992) では、Au/p-ZnSe/p-Zn(Se, Te) グレーディッドB/p-ZnSeの構成で、オーミック接触を得ているものが示されている.
- (4) Hiei et al., (Electronics Lett., 29(10), P87 8, 1993) では、Au/Pt/Pd/p-ZnTe/p-ZnSe, ZnTe多重量子井戸層/p-ZnSeの構成で、オーミック接触を得ているものが示されている。
- (5) Yoshii et al., (International Symposium on B lue Laser and Light Emitting Diodes Chiba Univ., J apan, 1996) では、Au-Ag/Ni/Te/p-Zn Seの構成と、HClの表面処理を施したp-ZnSe 上に蒸着、熱処理した製造方法であり、ショットキー接合となるものが示されている。
- (6) 特表平8-506694には、ZnTeを含有した組成勾配付き化合物半導体コンタクト層などが示されている。
- (7) 特開 Ψ 6-5920には、金属/p-ZnTe/p-ZnSe, 金属/p-ZnTe/p-ZnSe Te 混晶/p-ZnSe, 金属/p-ZnTe/p-ZnTe/p-ZnTe/p-ZnTe/p-ZnTe/p-ZnTe/p-ZnTe/p-ZnSe からなる構成が示されており、文献 (4) を含む出願である。

(8) 特開平8-148762は、II-VI族半導体と金 属の間に非晶質のII-VI族半導体を介在させることと、 Au/非晶質 p-ZnCdSe/p-ZnSeの構成が 示されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】上記の文献の内、

(1)、(2)においては、オーミック接触が得られず、接触抵抗が大きく動作電圧が高いという問題点がある。これは、p-ZnSeのドープ濃度に限界があり、10¹⁸ c m⁻³以上のキャリア濃度が得られない <math>p-ZnSeの仕事関数が6eVと大きいので、金属の仕事関数 Au (5.1eV)、Pt (5.6eV)とのギャップが大きく、ショットキー障壁が大きいからである。

【0006】また、文献(3)、(4)、(6)、

(7)、(8)では、オーミック接触やそれに近いものが得られているが、(3)、(4)、(7)はグレーディッドや量子井戸構造の格子不整合による不安定性、素子が短寿命であり、又、成膜時間が長く、生産性が悪いという問題がある。これは、ZnSe、ZnTe格子定数の違いが転位など欠陥の導入の原因となり、更に、活性層に欠陥を伝幡し、素子寿命を低下させる原因にもなることや、格子定数差から臨界膜厚以下でエピ成長するために成長操作が複雑、速度が遅いということが原因である。

【0007】製造方法としての文献(8)では、生産性で改善されているが、非晶質であり、抵抗率や熱伝導性に劣る。これは、エピではなく非晶質であり成長速度は速いが抵抗率、熱伝導度は低下するといったことなどによる。

【0008】文献(5)は、蒸着、熱処理であり生産性が良いが、オーミック接触が得られていないという問題がある。これは、金属多層膜であり、仕事関数の差異は存在し、ショットキー障壁となるからである。

【0009】本発明は、上記のような課題を解決し、半 導体素子の電極において、接触抵抗が小さくp型II-VI 族化合物半導体とオーミック接触が得られるような電極 材料と、生産性に優れた該電極の形成方法を提供しよう とするものである。

[0010]

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、この発明は、金属/コンタクト層/p型II-VI族半導体からなるII-VI族半導体のp電極において、コンタクト層がイオン化ポテンシャルが4eV以上の有機化合物と仕事関数が4eV以上の金属のハイブリッドから形成された層であることを特徴とするII-VI族化合物半導体の電極材料である。

【0011】金属/コンタクト層/p型II-VI族半導体からなるII-VI族半導体のp電極において、コンタクト層に用いる有機化合物として、イオン化ポテンシャルが4eV以上の有機物を用いることで、p型II-VI半導体

とのバレンスバンドエネルギーギャップ差を小さくする ことができる。

【0012】同じくコンタクト層に用いる金属に、仕事 関数が4eV以上の金属を用いることで、有機化合物と 金属電極との接触障壁を小さくでき、かつ、抵抗率も小 さくできる。

【0013】更に、有機化合物と金属のハイブリッドのコンタクト層を用いることにより、金属電極とp型IIーVI半導体のショットキー障壁を実質的になくすことができオーミック接触が実現できるのである。

【0014】上記有機化合物と金属のハイブリッド層を、有機化合物と金属の二元同時蒸着膜とすれば、有機化合物と金属を別の蒸発源から蒸着速度を制御して成膜することにより、有機/金属ハイブリッド膜の凝集状態を制御し、望むコンタクト層を得ることができる。更に、有機化合物と金属の組成比を徐々に変えることによってその組成を傾斜させることもできる。

【0015】又、有機化合物と金属のハイブリッド層を、有機化合物と金属の交互蒸着膜であって、各々の膜厚が単分子又は原子層、乃至、高々20層若しくは膜厚が10nm以下であるものを交互に積層した膜とすれば、p型II-VI半導体と金属電極のバレンスバンドエネルギーギャップを平準化することができ、更に、積層膜の膜厚を徐々に変えることにより、有機物の金属各層の膜厚を傾斜させることもできる。

【0016】この発明で用いる有機化合物としては、フタロシアニン、金属フタロシアニン(金属:Zn、Cu、Ni、Pb、Mg、Al、In、Mn、Fe、Co等)がある。金属フタロシアニンは、イオン化ポテンシャルが大きく、抵抗率が小さく、耐熱性が良い、という特徴がある。

【0017】又、有機化合物を、トリフェニルアミン誘導体、或いはスターバーストアミンとすることもできる。トリフェニルアミン誘導体、或いはスターバーストアミンは、イオン化ポテンシャルが大きく、ホール移動度が大きい、という特徴がある。

【0018】又、有機化合物を、カーボン、グラファイト、フラーレン類、及びこれらがドープされたものとすることもできる。カーボン、グラファイト、フラーレン類、及びこれらがドープされたものは、イオン化ポテンシャルが大きく、抵抗率が小さく、耐熱性も良い、という特徴がある。

【0019】又、有機化合物を、ポリフェニレンビニレン、ポリパラフェニレンなどp型ドープ導電性ポリマーとすることもできる。 p型ドープ導電性ポリマーは、イオン化ポテンシャルが大きく、抵抗率が比較的小さい、という特徴がある。

【0020】上記した半導体素子の電極形成方法としては、半導体基板上にp型II-VI半導体を含む素子層をMBE或いはMOCVD法で形成した後、装置外に取り出

し、p型II-VI半導体の表面処理を行ない、蒸着装置に 導入し、コンタクト層、金属電極層を真空中から取り出 すことなく連続して真空蒸着する方法がある。

【0021】II-VI族半導体表面は酸化されやすくオーミック接触の形成が容易でないため、上記のように半導体基板上にp型II-VI半導体を含む素子層をMBE或いはMOCVD法で形成した後、装置外に取り出し、p型II-VI半導体の表面処理を行ない、蒸着装置に導入し、コンタクト層、金属電極層を真空中から取り出すことなく連続して真空蒸着することにより、表面処理により酸化や汚染層を除去し、清浄表面にコンタクト層を蒸着コンタクト層に大気中の酸素、水分などによる酸化の影響を与えずに電極を形成することができる。

【0022】更に、上記方法に加えて、不活性雰囲気或いは還元雰囲気で熱処理を行なうこようにしてもよい。こうすることにより、還元、或いは不活性雰囲気での熱処理でコンタクト層とp型半導体層、電極層との界面の障壁をより小さくすることができる。還元雰囲気とするには、水素プラズマ処理や原子状水素処理などが使用できる。

【0023】p型II-VI半導体の価電子帯(バレンスバンド)の最高エネルギー準位と電極或いはコンタクト層のフェルミ準位(或いは仕事関数)とのエネルギー差(ギャップ)は価電子帯エネルギーギャップとして接合の障壁高さの見積もり評価に用いられる。従来の技術では障壁高さはAu(1.6eV)、Pt(1.5eV)、p-ZnTe(0.5~0.8eV)、Au-Ag/Ni/Te(0.4eV)であり、文献(3)、(4)を除いてはオーミック接触が得られていなかったが、本発明では、p型ZnSeの仕事関数(5.5eV)に対して、イオン化ポテンシャルが4eV以上の有機化合物、より好ましくはイオン化ポテンシャルが5eV以上6.8eV以下の有機化合物を用いることにより、障壁高さを従来より小さい0.5eV以下、最も好

【0024】有機化合物と金属のハイブリッド層が有機化合物と金属の二元同時蒸着膜とすれば、二元同時蒸着により、有機化合物と金属の組成比をp型半導体層から金属電極層になるにつれて徐々に変えることができ、ハイブリッド層内での仕事関数を傾斜化することができ、金属とのオーミック接触が可能になる。従来はp型半導体混晶(p-ZnTeSeなど)の例があるが、半導体混晶に比較して、本願は仕事関数、抵抗率に優れたコンタクト層が可能である。

ましくは障壁のない電極接合の素子が可能になる。

【0025】又、有機化合物と金属のハイブリッド層が 有機化合物と金属の交互蒸着膜であって、各々の膜厚が 単分子又は原子層、乃至、高々20層若しくは膜厚が10nm以下であるものを交互に積層した膜としても良く、同様に膜厚を徐々に変化させることにより仕事関数の傾斜化が図れ、従来のp型半導体の交互積層に比べ、障壁が小さく、抵抗の小さいコンタクト層が可能である。

【0026】本発明の電極形成方法として、半導体基板上にp型II-VI半導体を含む素子層をMBE或いはMOCVD法で形成した後、装置外に取り出し、p型II-VI半導体の表面処理を行ない、蒸着装置に導入し、コンタクト層、金属電極層を真空中から取り出すことなく連続して真空蒸着し、加えて、不活性雰囲気或いは還元雰囲気で熱処理を行なうことにより、生産性に優れ、接触抵抗の小さい、実用的な電極、素子を得ることができる。

[0027]

【発明の実施の形態】以下、この発明の実施形態を添付 図面を参考にして説明する。

【0028】〈実施例1〉図1に示すような、金属1/コンタクト層2/p型2nSe層3からなるp型2nSeのp電極において、金属1がAu、コンタクト層2が有機化合物と金属のハイブリッド層であり、かつ同時蒸着膜とした。

【0029】尚、コンタクト層2を図2(a)のように、均一なハイブリッド組成の同時蒸着膜4としたものの他、図2(b)のように、有機化合物と金属の傾斜組成を有する同時蒸着膜5としたものを作成した。

【0030】コンタクト層2中の金属と有機化合物として以下のものを用いた。

金属: Au、Ag、Pt、Pd、Ti、Ni、などの金属、合金、であって、仕事関数が4eV以上の金属、合金であるもの。

有機化合物:イオン化ポテンシャルが、4eV以上であるもの。例えば、フタロシアニン、金属フタロシアニン(金属:Zn、Cu、Ni、Pb、Mg、Al、Pt、Be等)、トリフェニルアミン誘導体、スターバーストアミン類、カーボン、フラーレン類、p型ドープされたフラーレン類(BドープC60等)、ポリフェニレンビニレン、ポリパラフェニレンなどポリマー類、及びこれらのポリマーにアクセプターがドープされたp型導電性ポリマーなどである。

【0031】参考として、表1に各有機化合物のイオン 化ポテンシャル (eV) を、表2に金属、半導体の仕事 関数 (eV) を夫々記す。

[0032]

【表 1 】

有機化合物のイオン化ポテ:	/シャル (eV)	有機化合物のイオン化ポテンシャル (eV)			
フタロシアニン (H₂Pc)	5.2~5.4	アントラセン	7.5		
CuPc	5.2	フェナンスレン	8.1		
ZnPc	5.0	トリフェニルアミン	6.8		
NiPc	5.3	MTDATA	5.1		
PbPc	5.3	TPD	5.4		
MgPc	5.0	テトラフェニルブタジェン	6.0		
AlPc	5.2	Csc	7.6		
有機化合物のイオン化ポテンシャル(eV)(p型導電性ポリマー)					
As F ₆ F - 2	6.3				
As F ₆ F - :	5.6				
As F ₈ F - 2	5.1				

【0033】 【表2】

表2

金属、半導体の仕事関	数 (eV)
Pt	5.6
Au	5.1
Pd	4.9
Ni	5.2
Ag	4.3
A1	4.3
ZnSe	6.5
ZnTe	5.4

【0034】〈実施例2〉図3に示すように、金属1/コンタクト層2/p型ZnSe層3からなるp型ZnSeのp電極において、金属1がAuであり、コンタクト層2が有機化合物の蒸着膜6と金属の蒸着膜7との交互蒸着膜であって、それぞれの蒸着膜の膜厚が単分子または単原子層、ないし、高々20層若しくは膜厚が10nm以下であるものを交互に積層した膜とした。

【0035】尚、図4(a)のように有機化合物の蒸着膜6、及び金属の蒸着膜7の膜厚をコンタクト層2全体において、夫々一定の膜厚にしたものと、図4(b)のように有機化合物の蒸着膜6、及び金属の蒸着膜7の膜厚比を傾斜させていったものを試した。

【0036】〈実施例3〉半導体基板上にp型II-VI半 導体を含む素子層をMBE装置で形成したのち、大気中 に取り出し、p型II-VI半導体表面の表面処理を行なっ てのち、蒸着装置に導入し、コンタクト層、金属電極層 を真空中から取り出すことなく連続して真空蒸着して半 導体素子を得た。

【0037】〈実施例4〉実施例3の方法に加えて、不 活性雰囲気或いは還元雰囲気にて、熱処理を行ない、半 導体素子を得た。その条件は以下の通りとした。

熱処理温度:150℃~300℃ 熱処理時間:5分間~1時間

雰囲気:窒素ガス、アルゴンガス、水素或いは混合ガス 中、或いは真空中

【0038】〈実施例5〉有機化合物の蒸着方法を、抵抗加熱法、スパッター法、クラスイオン蒸着法、イオンアシスト蒸着法、レーザ蒸着法により各々半導体素子を 4た

【0039】〈実施例6〉p型半導体の表面処理が化学的表面処理、或いは物理的表面処理である半導体素子を得た。前者は酸処理等により、後者は水素ガス、プラズマ処理等により行なった。

[0040]

【発明の効果】以上述べたように、金属/コンタクト層/p型II-VI族半導体からなるII-VI族半導体のp電極において、コンタクト層がイオン化ポテンシャルが4eV以上の有機化合物と仕事関数が4eV以上の金属のハイブリッドから形成された層からなるII-VI族化合物半導体素子とすることにより、障壁高さを従来より小さい0.5eV以下、最も好ましくは障壁の無い電極接合の半導体素子が得られる。

【0041】又、上記コンタクト層の形成に、二元同時蒸着法を用いて、有機/金属ハイブリッド膜の凝集状態を制御し、望むコンタクト層を得ることができ、更に、有機化合物と金属の組成比をp型半導体層から金属電極層になるにつれて組成を徐々に変えることができるので、従来のp型半導体混晶(p-2nTeSeなど)に比較して、本発明は仕事関数、抵抗率に優れたコンタクト層の形成が可能となる。

【0042】又、上記コンタクト層を有機物と金属の交 互蒸着膜の積層により成形すれば、従来のp型半導体の 交互積層に比べ、障壁が小さく、抵抗の小さいコンタク ト層が可能であり、更に、積層膜の膜厚を徐々に変える ことにより、有機物の金属各層の膜厚を傾斜させることもできる。

【0043】更に、本発明の半導体電極の形成方法によれば、生産性に優れ、接触抵抗の小さい、実用的な電極を有する素子を得ることができる。

【0044】更に、超格子コンタクト層の様に、ZnSe,ZnTe格子定数の違いの為、素子の駆動中のジュール熱により、転移などの欠陥が増加し、活性層にまで欠陥を伝幡させることがなく、長寿命の素子の提供が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】有機化合物と金属の二元同時蒸着膜によるハイブリッド層からなるコンタクト層を有するp型半導体電極示す拡大断面図である。

【図2】図1のコンタクト層の拡大図であり、(a)は 均一なハイブリッド組成の同時蒸着膜としたもの、

(b) は有機化合物と金属の傾斜組成を有するものであ

る。

【図3】有機化合物と金属の交互蒸着膜の積層によるコンタクト層を有する p 型半導体電極を示す拡大断面図である

【図4】図3のコンタクト層の拡大図であり、(a)は 有機化合物の蒸着膜と金属の蒸着膜の膜厚を夫々一定の 膜厚にしたもの、(b)は有機化合物の蒸着膜と金属の 蒸着膜の膜厚比を傾斜させていったものである。

【符号の説明】

- 1 金属
- 2 コンタクト層
- 3 p型ZnSe層
- 4 均一組成の同時蒸着膜
- 5 傾斜組成の同時蒸着膜
- 6 有機化合物の蒸着膜
- 7 金属の蒸着膜

